



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07053942 A**(43) Date of publication of application: **28.02.95**

(51) Int. Cl. **C09J183/06**  
**// C08L 83/06**

(21) Application number: **06129032**  
 (22) Date of filing: **10.06.94**  
 (30) Priority: **11.06.93 US 93 76615**

(71) Applicant: **DOW CORNING CORP**  
 (72) Inventor: **CIFUENTES MARTIN ERIC**  
**BRADY WILLIAM PATRICK**  
**SCHMIDT RANDALL GENE**  
**SCHOENHERR WILLIAM J**  
**STRONG MICHAEL R**  
**VANWERT BERNARD**  
**VINCENT GARY ALLAN**

(54) **MOISTURE-CURABLE HOT MELT SILICONE  
 PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a solventless moisture-curable hot melt silicone pressure- sensitive adhesive composition having high-level quick stick and green strength by mixing a specified siloxane resin with a specified polymer, a specified silane and a catalyst to accelerate cure.

**CONSTITUTION:** This composition comprises (i) 40-80 wt.% solid hydroxy- functional organopolysiloxane resin (hydroxyl content of 1.2-6 wt.%) comprising

$R_3SiO_{1/2}$  siloxane units and  $SiO_{4/2}$  siloxane units (wherein R is a hydrocarbon group or a halohydrocarbon group) in a molar ratio of 0.5/1 to 1.2/1, (ii) 60-20 wt.% 1-4C alkoxy-containing diorganopolysiloxane polymer (of a viscosity of 20-100,000 cP) with terminals bonded to at least two Si atoms; (iii) a silane represented by the formula:  $R'_{4-y}SiX_y$  (wherein R' is a 1-6C hydrocarbon group or a substituted hydrocarbon group; X is a hydrolyzable group; and y is 2-4) (one sufficient to stabilize the above composition); and (iv) a catalyst to accelerate the cure of the composition.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53942

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 183/06	J G H			
// C 0 8 L 83/06	L R Y			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-129032

(22) 出願日 平成6年(1994)6月10日

(31) 優先権主張番号 0 7 6 6 1 5

(32) 優先日 1993年6月11日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション  
DOW CORNING CORPORATION  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド  
(番地なし)

(72) 発明者 マーティン エリック シフエンテス  
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン  
ド, イースト ステュワート ロード  
2539

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水蒸気硬化性ホットメルトシリコーン感圧接着剤

(57) 【要約】

【目的】 湿分硬化性ホットメルトシリコーン感圧接着剤組成物を提供する。

【構成】 次の (i) ~ (iv) を含む組成物。 (i)  $R_3 SiO_{1/2}$  シロキサン単位及び  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位を含む (前記  $R_3 SiO_{1/2}$  シロキサン単位対  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位のモル比は、0.5/1~1.2/1; Rは炭化水素基等) 固体ヒドロキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂、 (ii) その各末端基が少なくとも2つのケイ素に結合した炭素原子数1~4のアルコキシ基を含むジオルガノポリシロキサンポリマー、 (iii) 式  $R'_{4-y} Si X_y$  (ここに、R' は炭素原子数1~6の炭化水素基等、Xは加水分解性基、yは2~4)、

(vi) 前記組成物の硬化を促進するに充分な触媒。但し前記組成物は本質的に無溶媒であり、室温で非崩壊性の固体であり、水蒸気に曝すと硬化して本質的に非粘着性のエラストマーとなる。

【発明が解決しようとする課題】高水準の即時粘着性及び生強度を持つ一方、本質的に溶媒のない本発明のＰＳＡ組成物は、これらの要求に呼応する。更に、これらの

系は周囲条件下に非崩壊性固体であるが、加熱すると流動性の液体となって、ホットメルト有機接着剤を施すのに現在用いられている方法で、基体に塗ることができる。更に、我々のPSAは一液系として長期間貯蔵でき、水蒸気に曝されると本質的に非粘着性のエラストマーとなり、その対応する生強度値よりも強い強度を提供する。硬化後にPSAとして残る組成物と相違して、本発明の硬化された組成物は、硬化後に手でさわる事が出来、過剰の材料が所定の接着領域をオーバーフローしたとき、ゴミの付き方が少なく、汚れが少ない。その様な汚染は、美的外観からもエレクトロニクスの用途における性能からも望ましくない。本発明の好ましいホットメルトPSAは、更に、高い温度で驚くほど高い接着性を示す。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、次の(i)～(iv)を含む湿分硬化性ホットメルトシリコン感圧接着剤組成物を提供する：

(i)  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位及び $SiO_{4/2}$  シロキサン単位を含み、ここに前記 $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位対 $SiO_{4/2}$  シロキサン単位のモル比が、0.5/1～1.2/1の値を取り、Rは炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基から選ばれる、固体ヒドロキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂であって、前記ヒドロキシル含量が1.2～6wt%であるもの；

(ii) その各末端基が少なくとも2つのケイ素に結合した炭素原子数1～4のアルコキシ基を含むジオルガノポリシロキサンポリマーであって、25℃の粘度が20～100,000mPa・s(センチポイズ)であるもの、(前記樹脂対前記ポリマーの重量比は40:60～80:20である)

(iii) 式 $R'_4-ySiX_y$  (ここに、 $R'$  は炭素原子数1～6の炭化水素基及び置換炭化水素基から選ばれ、Xは加水分解性基であり、yは2～4であり、前記シランの量は前記組成物を安定にするに充分なものである)で示されるシラン；

(vi) 前記組成物の硬化を促進するに充分な触媒、但し前記組成物は本質的に無溶媒であり、室温で非崩壊性の固体である。

【0007】本発明の成分(i)は、 $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位及び $SiO_{4/2}$  シロキサン単位を含む、溶解性のヒドロキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂である。「溶解性の」とは、前記オルガノポリシロキサンが炭化水素液体、例えばベンゼン、トルエン、キシレン及びヘプタン、又はシリコン液体、例えば環状又は線状ポリジオルガノシロキサンに溶解しうることを言う。好ましくは、この樹脂は、以下に述べる成分(ii)に溶解性である。

【0008】樹脂(i)の式において、Rは、炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基、好ましくはその炭素原子

数が20未満のもの、最も好ましくは炭素原子数が1～10のものを表す。適当なR基の例は、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル及びオクタデシル；脂環式基、例えばシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル、トリル、キシリル、ベンジル、アルファ-メチルスチリル及び2-フェニルエチル；アルケニル基、例えばビニル基；並びに塩素化炭化水素基、例えば3-クロロプロピル及びジクロロフェニルを含む。

【0009】成分(i)の成分(ii)への溶解性を高めるために、後述のように、前者の主な有機基を、後者の主な有機基と適合するように選ぶことが好ましい。好ましくは、成分(i)の式におけるR基の少なくとも1/3、より好ましくは実質的に全てはメチル基である。好ましい $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位の例は、 $Me_3SiO_{1/2}$ 、 $PhMe_2SiO_{1/2}$  及び $Ph_2MeSiO_{1/2}$  (ここに、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、以下も同様である)を含む。

【0010】成分(i)は樹脂状部分を含み、ここに $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位(即ち、M単位)は $SiO_{4/2}$  シロキサン単位(即ち、Q単位)に結合しており、それらがそれぞれ少なくとも1つの他の $SiO_{4/2}$  シロキサン単位に結合している。 $SiO_{4/2}$  シロキサン単位の幾らかは、ヒドロキシ基に結合して $HOSi_{3/2}$  単位(即ち、TOH単位)を生じ、これによってオルガノポリシロキサンのケイ素に結合した水酸基含量の主な原因となっている。樹脂状部分に加えて、成分(i)は、式 $(R_3SiO)_4Si$ で示されるネオペンタマーオルガノシロキサンから実質的になる少量の低分子量物質を含み得る。後者の物質は樹脂の調製における副生成物である。

【0011】本発明のためには、 $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位対 $SiO_{4/2}$  シロキサン単位は、モル比がそれぞれ0.5～1.2である。(i)の全Mシロキサン単位対全Qシロキサン単位のモル比は0.6～0.8の間にあることが好ましい。上記M/Qモル比は $^{29}Si$ 核磁気共鳴(NMR)により容易に得ることができる。この方法によれば、M(樹脂)、M(ネオペンタマー)、Q(樹脂)、Q(ネオペンタマー)及びTOHのモル含量の定量的測定ができる。

【0012】本発明にとって、M/Q比： $[M(樹脂) + M(ネオペンタマー)] / [Q(樹脂) + Q(ネオペンタマー)]$ は、(i)の樹脂状及びネオペンタマー部分のトリオルガノシロキシ基の総数対(i)の樹脂状及びネオペンタマー部分のシリケート基部分の総数の比を表す。上記M/Qモル比の定義は、樹脂(i)の調製から得られるネオペンタマーが原因となっており、意図的にネオペンタマーを添加したことが原因となっているものではない。

【0013】本発明の樹脂(i)は室温で固体でなけれ

ばならない。即ち、その軟化点は、周囲温度より高い温度、好ましくは40℃を超える温度でなければならない。この条件が実現されないと、得られるPSAは、必要な以下に定義する非崩壊性を示さない。

【0014】成分(i)の樹脂状部分は、ネオペンタマーピークを測定から除外して、ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)で測定したとき、数平均分子量(Mn)が1500~15,000であることが更に好ましい。この分子量の決定において、MQ樹脂の狭い画分を用いて始めにGPC装置を目盛るが、この場合、この画分の絶対分子量を蒸気相浸透圧法のような方法で最初に確定する。この分子量は、好ましくは3000超、最も好ましくは4500~7500である。得られる硬化された接着剤の熱ホールドが、Mnが3000より小さいときよりも遙に大きいからである。用語「熱ホールド」とは、ここでは、高い温度(例えば150℃)での硬化されたPSAの接着強さと、定義される。

【0015】成分(i)は、周知の方法で調製される。US-A3627851及びUS-A3772247で修正されたUS-A2676182のシリカヒドロゾルキャッピング法により、これは、好ましくは調製される。これらの方法は、有機溶媒、例えばトルエン又はキシレンを用い、溶液を与える。この場合、前記樹脂は一般には水酸基含量が樹脂固体の重量を基準にして少なくとも1.2wt%であり、この値は、好ましくは2.5~4.5wt%(FTIRで決定)である。得られる樹脂は、本発明において更なる修正なしに(例えば、水酸基の量を減らす為の更なる加工ステップの必要なしに)、本発明の組成物に使用できる。

【0016】本発明の成分(ii)は、その各末端基が少なくとも2つのケイ素に結合した炭素原子数1~4のアルコキシ基を含む少なくとも1つのジオルガノポリシロキサンポリマーである。ジオルガノポリシロキサン(i)の反復単位は、 $R_2SiO_{2/2}$ シロキシ単位であり、ここにRは独立に成分(i)について上に述べたのと同じ炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基から選ばれる。成分(ii)は、単一のジオルガノポリシロキサン又は2又はそれ以上の異なるジオルガノポリシロキサンの混合物からなりうる。このポリマー又はポリマーブレンドは、25℃での粘度が約20~100,000mPa·s(センチポイズ[cP])、好ましくは約350~60,000mPa·s(cP)であるべきである。成分(ii)の鎖に沿う有機基の、少なくとも50%、好ましくは少なくとも85%が、メチル基であることが好ましく、この基はジオルガノポリシロキサン中にどんな態様で分散されていても良い。更に、成分(ii)は、上述の粘度の要請を満たせば、10モル%のシロキサン分岐部位を含み得る。そのような分岐点から出てくる側鎖は、上述のアルコキシ基を含みうる末端基を持つ。

【0017】ジオルガノポリシロキサン(ii)の末端単

位は、一般的なアルコキシ官能基の形 $R_a(R''O)_{3-a}SiG$ -(ここに、Rは上に定義したものであり、R''は炭素原子数1~4のアルキル基であり、Gはこの末端基をポリマー鎖のケイ素原子に結合する2価の基を表す。)をしている。

【0018】Gは、加水分解性でなく、この末端アルコキシ官能単位を、これがこの組成物の硬化中に離れないように主鎖に結合しており、硬化反応が悪影響を受けないようないずれかの2価の基を表す。Gで表される加水分解に安定な結合は、酸素、炭化水素基、例えばアルケン及びフェニレン並びに1又はそれ以上の酸素、窒素及び硫黄から選ばれるヘテロ原子を含む炭化水素基を含む。結合基Gについての適当な構造としては、 $-(OSiMe_2)CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)(OSiMe_2)CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)O-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)(OSiMe_2)O-$ 、 $-(CH_2CH_2SiMe_2)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(OSiMe_2)O-$ 及び $-O-$ がある。好ましい末端基の特別な例としては、 $(MeO)_3SiCH_2CH_2-$ 、 $(MeO)_3SiO-$ 、 $Me(MeO)_2SiO-$ 、 $(EtO)_3SiO-$ 、 $(MeO)_3SiCH_2CH_2SiMe_2O-$ 及び $(MeO)_3SiCH_2CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2CH_2-$ があるが、これらに限られない。ここに、Etはエチレンを表し、以下同様である。その様な末端基を持ったジオルガノポリシロキサンポリマーの調製は、EP-A1 0529841に記載されている。代表的な式 $(MeO)_3SiO-$ 及び $Me(MeO)_2SiO-$ で示される水蒸気反応性基は、当技術分野で周知であるように、それぞれ式 $(MeO)_4Si$ 及び $Me(MeO)_3Si$ で示される化合物により、シラノール末端のジオルガノポリシロキサン中に導入される。

【0019】本発明の非常に好ましいジオルガノポリシロキサン(ii)は、式 $(MeO)_3SiCH_2CH_2Si(Me_2)OSi(Me_2)CH_2CH_2-$ 、 $(MeO)_3SiO-$ 又は $Me(MeO)_2SiO-$ で示される基で末端停止されているポリジメチルシロキサンである。

【0020】本発明のシラン(iii)は、式 $R'_{4-y}SiX_y$ -(ここに、R'は炭素原子数1~6の炭化水素基及び置換炭化水素基から選ばれる。ここに、Xは加水分解性の基であり、好ましくは炭素原子数1~4のアルコキシ基、ケトキシム基、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基及びアセトキシ基から選ばれ、yは2~4、好ましくは3~4である)で示される。前記ケトキシム基は、一般式 $-ONC(R'')_2$ -(ここに、R''は独立に、炭素原子数1~6のアルキル基又はフェニル基である。)で示される。好ましいシランの特別の例を挙げれば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシ

ラン、プロピルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシモ）ーシラン及びビニルトリス（メチルエチルケトキシモ）シランがある。

【0021】前記触媒 (iv) は、水蒸気に曝したとき本発明組成物の硬化を促進するのに用いられる。ケイ素上のアルコキシ基の加水分解とそれに続く縮合を促進するものとして当技術分野で公知の化合物から選ばれる。適当な硬化触媒は、カルボン酸の4価の錫塩、例えばジブチル錫ジラウレート及び有機チタン化合物、例えばテトラブチルチタネート及びこれらの塩のキレート化剤、例えばアセト酢酸エステル及びベータージケトンによる部分的キレート化誘導体を含む。

【0022】本発明のホットメルトPSA組成物は、樹脂 (i) 対ジオルガノポリシロキサンポリマー (ii) の重量比が、40:60~80:20、好ましくは50:50~70:30、最も好ましくは55:45~65:35であるとき得られる。これらの系を形成する為の正確な割合は、与えられた樹脂とオルガノポリシロキサンポリマーとの組み合わせについて、この明細書の開示に従って日常の実験により確定することができる。この比が40:60より小さいときは、この組成物は、非崩壊性を示さない液体である。この比が80:20より大きいときは、この組成物は、硬化したとき脆い物質を生じる（即ち、それらはエラストマーを生じない）。「非崩壊性」とは、60cm<sup>3</sup>のジャーにその容量の1/3だけその材料で満たし、室温（即ち、25℃）で片側に倒したとき、20分以内に本質的に何の流れも観察されない程度に固体であることをいう。これは、1ラジアン/秒で測定したとき、最小室温動的粘度（dynamic viscosity）が $2 \times 10^7 \sim 8 \times 10^8$  mPa・s（cP）に対応する。本発明のホットメルト組成物は、高い温度で流れ、従来のホットメルトガンから容易に押し出される（例えば、動的粘度は好ましくは200℃以下で $10^4$  mPa・s（cP）である）。

【0023】前記組成物に安定性を与えるのに充分な量で、シラン (iii) が用いられる。即ち、アルコキシ官能性ポリマーを用いる組成物は硬化し、また、本発明の一般的なパラメーターに適合できるとしても、少量のシランはその組成物に安定性を与え、手頃な期間、例えば数カ月、ゲルを生ずることなく貯蔵され得る様にするのに必要である。シラン (iii) がアルコキシ官能性シランであるときは、シラン対樹脂 (i) の上のヒドロキシル官能基は、少なくとも0.1、好ましくは0.8~2.5であるべきである。シラン (iii) がケトキシム、アセトキシム、N-メチルアセトアミド又はアセトキシ官能性シランであるときは、シラン対樹脂 (i) の上のヒドロキシル官能基のモル比は少なくとも0.3、好ましくは0.6~1.5であるべきである。ヒドロキシル官能

性ポリジオルガノシロキサンが現場プロセスでアルコキシ官能基でキャップされるときは、加えられるべきシラン (iii) の量は、ヒドロキシル官能基の全てをキャップするのに必要なアルコキシ官能性シランの量を超える過剰のものを加えるべきことが理解されよう。

【0024】最後に、このPSA組成物の硬化を促進するために充分な量の触媒 (iv) が加えられる。この量は日常の実験を通して、当業者によって容易に決定できる。典型的には、樹脂とポリマー固体の合計量を基準として、これは一般には0.01~3wt%である。

【0025】本発明の諸成分の添加の順序は得られるPSA組成物の最終的な性質に相当な影響を与える。好ましい手順においては、アルコキシ官能性ポリジオルガノシロキサン (ii) を、樹脂 (i)、少なくとも一部のシラン (iii) 及び、好ましくは一部の触媒 (iv) の有機溶媒溶液と混合する。用いられる溶媒は、好ましくは上述のように樹脂成分を調製するのに用いられるものである。この混合物を反応させる（例えば、20~110℃で、1~24時間）。次いで、この溶媒をストリップして除き、本質的に溶媒のない組成物を得る。次いで、シラン及び触媒の残りの部分を、このストリップした生成物に加える。上述のストリップ（脱蔵）は、この混合物をバッチ操作で真空下に加熱、例えば90℃~150℃及び1.3kPa（10mmHg）することにより、達成される。溶媒の除去は公知の方法、例えば不活性ガスの流れと接触、蒸発、蒸留、薄膜ストリップ等により達成できる。全ての成分を脱蔵するときは、過度に高い温度は避けるべきである。200℃、好ましくは150℃の温度を超えるべきでない。

【0026】アルコキシ官能性ポリジオルガノシロキサンは、ヒドロキシル官能性ポリジオルガノシロキサンから、後者をアルコキシ官能性シランと反応させることにより、調製されうる。この反応は、アルキルチタネートのような適当な触媒の存在下に一般に行われる。反応が有用な速度で進行するために、この混合物の加熱が必要である。これに代えて、ヒドロキシル官能性ジオルガノポリシロキサンは、樹脂 (i) の溶液、及び好ましくは触媒、例えばオクタン酸第1錫、塩基又はテトラブチルチタネートの存在下に、現場でこれをアルコキシシランでキャップすることができる。触媒が、Sn<sup>II</sup>塩であるときは、この触媒は溶媒のストリップによる除去の前に適当な薬剤で失活させる。脱蔵の後、触媒 (iv) を加えて、調製を終える。

【0027】勿論、上記過程は、組成物の時期尚早な硬化を防ぐために水蒸気の不存在下に行わなければならない。これはまた、組成物の次の段階の貯蔵にも当てはまる。

【0028】一般に、少量の任意成分を本発明の組成物に加える。例えば、ここに要求された条件を実質的に変えない限り、酸化防止剤、顔料、安定剤及び充填材を

加えうる。

【0029】本発明のホットメルトPSA組成物は、有機ホットメルト配合物を施すために現在用いられている方法（例えば、ホットメルトガン、スプレー、押し出し、加熱されたドローダウンバー（draw-down bar）、ドクターブレード又はカレンダーロール）により、種々の基体に適用できる。これらの方法に共通なファクターは、この組成物が適用の前に流れが引き起こされるに十分な温度に加熱されることである。周囲温度に冷却すると、本発明の組成物は部材又は基体を接合するのに用いる、粘着性の、非崩壊性のPSAとなる。これに代えて、この接合は、この接着剤が未だ熱い間に起こってもよい。しかしながら、後者はこれらの条件化ではさ程の応力に耐えられない。従って、接合された部材はPSAが冷却されるまでその場所に保持されねばならないであろう。望みの成分が本発明のPSAで接合されるならば、この組み合わせは周囲の雰囲気中に曝し、PSAを硬化させて本質的に非粘着性エラストマーとする。ここに、「本質的に粘着性のない」とは、表面が測定できる程の粘着性を示さず、触ってみて乾燥しているか、又は殆ど乾燥している感じを与えることを示す。この硬化プロセスの完了に必要な時間は、触媒の種類、触媒量、温度及び湿度に依存して、約1日から1か月以上に亘る。この硬化の結果、本発明組成物の接着強度は大いに増大せられる。

【0030】本発明の組成物は、現在シリコンPSA及び／又は有機ホットメルト接着剤が奉仕しているのと同じ用途、特に、自動車、エレクトロニクス、建築、航空及び医療のような産業に用途がある。これらの用途領域では、本発明のPSAは厳しい条件の環境、例えば熱及び水蒸気に抵抗性を示す結合を与える。

【0031】

【実施例】以下の例は、本発明の組成物を更に説明するために提示されたもので、本発明は特許請求の範囲に記述されている。特に断らない限り、例中の全ての部及びパーセンテージは、重量基準であり、全ての測定は25℃で得られたものである。

【0032】引用を容易にするために、アルファベット順で掲記した以下の成分を、例中で用いた。

流体A＝重合度400、粘度2000mPa・s（cP）の、トリメトキシシロキシでキャップしたポリジメチルシロキサン流体。

流体B＝重合度400、粘度2000mPa・s（cP）の、ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン流体。

流体C＝重合度40、粘度70mPa・s（cP）の、ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン流体。

流体D＝重合度400、粘度2000mPa・s（cP）の、トリエトキシシロキシでキャップしたポリジメチルシロキサン流体。

流体E＝重合度870、粘度11000mPa・s（c

P）の、メチルジメトキシシロキシでキャップしたポリジメチルシロキサン流体。

流体F＝式 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{OSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ （ここに、Meはメチル基である（以下同様））の単位で末端停止したポリジメチルシロキサン流体であり、この流体は粘度2000mPa・s（cP）を有する。

流体G＝粘度52mPa・s（cP）の、メチルジメトキシシロキシでキャップしたポリジメチルシロキサン流体。

流体H＝重合度400、粘度2000mPa・s（cP）の、メチルジメトキシシロキシでキャップしたポリジメチルシロキサン流体。

【0033】IBTMS＝イソブチルトリメトキシシラン。

MTM＝メチルトリメトキシシラン。

MTO＝式 $\text{MeSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Et})\text{Me})_3$ （ここにEtはエチル基である）で示されるメチルトリシラン（メチルエチルケトキシモ）シラン。

【0034】樹脂1＝モル比0.63：1のトリメチルシロキシ単位及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位から本質的になり、ケイ素に結合した水酸基含量3.7wt％であり、数平均分子量（Mn）が5000である固体MQ樹脂の72％溶液。

樹脂2＝樹脂1の62％キシレン溶液で、この樹脂はトリメチルシロキシ基でキャップされて、残留するケイ素に結合した水酸基含量が0.8wt％であるもの。

樹脂3＝トリメチルシロキシ単位及び $\text{SiO}_{4/2}$ をモル比1.1：1で含み、ケイ素に結合した水酸基含量が3.2wt％であり、Mnが2700である固体MQ樹脂の81％キシレン溶液。

【0035】TBT＝テトラ-*n*-ブチルチタネート。

TDIDE＝2,5-ジ-イソプロピル-ビス（エチルアセテート）チタニウム。

TEOS＝テトラエトキシシラン。

【0036】35℃のVarian TSK 4000+2500カラム及び1mL/分のクロロフォルム移動相を用いるゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）により、上述の樹脂の数平均分子量を測定し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を検出するために、IR検出器を9.1 $\mu\text{m}$ に設定した。標準物質として類似の樹脂の狭い画分を用いて前記GPCを目盛った。ここに報告するMn値は、樹脂成分中に存在する全てのネオペンタマー、 $(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{Si}$ を除外する。

【0037】樹脂のトリメチルシロキシ/ $\text{SiO}_{4/2}$ 比を、 $^{29}\text{Si}$  NMRで測定した。この場合、報告した結果は樹脂中に存在する全てのネオペンタマーを含む。

【0038】接着性試験

PSA組成物の接着強さは、プラスチックの箱の構造体を用いて周囲条件下に硬化時間の関数として測定した。

この箱の構造体は、4つの一体成形した側壁及び脱離可能な、成形体に適合する底板から成っていた。この箱は、幅3.5cm×長さ6cmの長方形の断面を持ち、壁高さ1.5cmであり、壁厚さ5mmであった。各側壁は、その底部の内部端に沿って幅3mmの窪んだ段があって前記底板を受け取るようになっており、この底板を前記段に設置するとその外部表面が、前記端部と同一平面になるようになっている。

【0039】典型的な接着性評価において、この板を取り外し、溶融したPSAの薄いビーズ（bead）を、加熱した金属カートリッジ（約150℃）から前記幅3mmの段に沿って押し出した。底板を前記段の上の接着剤に接触するように所定の場所に押し込み、こうして頂部の開いた箱を作った。更に、この箱はその相対する壁に外部突起を持ちこれを特別のジグにはめ込み、一方では底板をアーバプレス（arbor press）装置のラム（ram）で押し出した。この装置は懸けられた力を測定できるように修正していた。底板を壁の区画から押し出すに必要な力を記録し、同じ箱構成について周囲条件下に種々の貯蔵時間で試験を行い、接着力及びその硬化による改善を評価した。

#### 【0040】実施例1

流体A（26.6g）、16.2gのフェニルトリメトキシシラン、0.35gのTBT及び60.2gの樹脂1を、三口反応フラスコ中で完全に混合した。得られた混合物を、1.3kPa（10mmHg）未満の圧力下、温度を130℃に増して脱蔵した。この温度を更に15分間維持した。一旦脱蔵すると、この系を乾燥窒素ガスを用いて大気圧に戻した。追加のTBTを入れ（MTM中10%溶液3.85g）、溶融した生成物中に分散した。この組成物の樹脂／ポリマー比は62／38であり、シラン対樹脂のシラノールの比は0.9であった。この組成物を清浄な金属カートリッジに移し、箱構造体に適用し、上述のように試験した。

#### 【0041】

試験時間	力
20分	35LB／15.9kg
1時間	39LB／17.7kg
4時間	57LB／25.9kg
7日	146LB／66.3kg

#### 【0042】実施例2

流体A（76.0g）、47.6gのIBTMS、1.04gのTBT及び172.0gの樹脂1を、三口反応フラスコ中で完全に混合した。得られた混合物を加熱し、60℃で45分間維持し、その後実施例1に述べたようにして脱蔵した。この系を乾燥窒素ガスを用いて大気圧に戻した。追加のTBT（MTM中14.3%溶液7.0g）を、溶融した生成物中に分散した。この組成物の樹脂／ポリマー比は62／38であり、シラン対樹脂のシラノールの比は1.0であった。この組成物を金

属カートリッジに移し、箱に適用し、上述のように試験した。

#### 【0043】

試験時間	力
1分	34LB／15.4kg
1時間	50LB／22.7kg
4時間	48LB／21.8kg
24時間	112LB／50.8kg
7日	146LB／66.3kg

#### 10 【0044】実施例3

この例は、2つの異なるヒドロキシ官能性流体を現場プロセスでキャップする本発明組成物を説明する。反応フラスコに133.1gの樹脂1、45.8gのTEOS、29.9gのMTM、16gの流体B、48gの流体C及び0.0016gの炭酸カリウムを装填した。この組み合わせを混合し、115℃で24時間反応させ、そこで0.48gの1,1,1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール・2水和物（炭酸カリウムを中和するためのもの）を115℃で追加の30分かけて混合した。次いで、得られた混合物をろ過して粒状物及びカリウム塩を除き、ガラス容器に回収した。この製品（99.7g）を実施例1と同様にして脱蔵し、0.34gのTBTを溶融した製品に分散した。この組成物の樹脂／ポリマー比は60／40であった。次いで、この物質を金属カートリッジに移し、前述のようにして試験した。

#### 【0045】

試験時間	力
20分	33LB／15.0kg
4時間	48LB／21.8kg
1日	72LB／32.7kg
7日	89LB／40.4kg

#### 【0046】実施例4

樹脂1（61.6g）を9.96gのTEOS及び25.21gの流体Dに完全に混合し、この混合物を110℃に加熱した。0.18gのオクタン酸第1錫触媒を用いて1時間反応させ、次いで0.18gのメルカプトプロピルトリメトキシシランを混合して前記錫触媒を失活させた。この系の圧力を0.27kPa（2mmHg）に減じ、反応混合物を150℃でストリップし、そこで0.35gのTDIDEをこの混合物に分散した。この組成物の樹脂／ポリマー比は64／36であり、シラン対樹脂のシラノールのモル比は0.5であった。この製品を回収し、先に述べたようにして試験した。

#### 【0047】



試験時間	力
2分	56LB/25.4kg
25分	53LB/24.1kg
1時間	60LB/27.2kg
7日	220LB/99.9kg

【0048】2分後、25分後及び1時間後に試験した箱構造体を、これらの試験の後直ちに押し込んで元に戻し、周囲空気に追加の7日間曝し、再試験した。これら\*

	初期試験の時間	再試験7日後の力
サンプル1	2分	180LB/81.7kg
サンプル2	25分	160LB/72.6kg
サンプル3	1時間	140LB/63.6kg

#### 【0050】実施例5

流体D (21.2g) を11.9gのフェニルトリメトキシシラン及び0.26gのTBTに完全に混合し、44.1gの樹脂1をこれに加えた。得られた混合物を60℃に加熱し、約1時間維持し、そこでこの混合物を1.3kPa (10mmHg) 未満の減圧下に温度を150℃に上げて脱蔵した。前の様にして、窒素を導入して真空を破り、溶融した生成物に0.26gのTDIDEを分散した。この組成物の樹脂/ポリマー比は60/40であり、シラン対 (樹脂のシラノール) のモル比は0.88であった。次いで、この様にして形成したPSAを金属カートリッジに移し、前のようにして試験した。

#### 【0051】

試験時間	力
20分	28LB/12.7kg
1時間	32LB/14.5kg
5時間	48LB/21.8kg
24時間	92LB/41.8kg
7日	155LB/70.4kg

#### 【0052】実施例6

反応フラスコに133.1gの樹脂1、45.8gのTEOS、29.9gのMTM、16gの流体B、48gの流体C及び0.008gの炭酸カリウムを装填した。この混合物を115℃に加熱し、2.5時間維持し、この加熱の後0.2gの1,1,1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール・2水和物を115℃で追加の30分かけて混合した。得られた生成物を室温まで放冷して、ガラス容器に移した。この製品 (112.5g) を実施例3と同様にして脱蔵し、0.38gのTBTをその中に分散した。この組成物の樹脂/ポリマー比は60/40であった。このストリップしたPSAを金属カートリッジに回収し、前述のようにして試験した。

#### 【0053】

\*のサンプルについての以下に示す接着強さは、本発明の組成物が与える長い「開放時間」を明らかにする。ここで用いられているように、開放時間は、周囲条件下に組成物がそのPSA性を保持する (即ち、さ程硬化しない) ことを表す。

#### 【0049】

試験時間	力
20分	37LB/16.8kg
1時間	43LB/19.5kg
4時間	57LB/25.9kg
1日	56LB/24.5kg
7日	64LB/29.1kg

#### 【0054】実施例7

樹脂3 (60.4g)、33.0gのTEOS、14.0gの流体E及び0.35gのTBTを混合し、次いで約0.27kPa (mmHg) /150℃で脱蔵した。この組成物の樹脂/ポリマー比は80/20であり、シラン対樹脂のシラノールのモル比は1.5であった。次いで、この脱蔵した混合物を回収し、上に述べたようにして試験した。

#### 【0055】

試験時間	力
20分	66LB/30.0kg
1時間	86LB/39.0kg
4時間	80LB/36.3kg
1日	98LB/44.5kg

#### 【0056】実施例8

樹脂1 (86.1g) を、23.8gのIBTMS及び38.0gの流体Fに完全に混合した。次いで、約0.5gのTBTをこの混合物に分散し、内容物を約60℃に加熱しこの温度に約1時間維持した。次いで、この混合物を実施例1のようにして脱蔵し、MTM中の14% TBT溶液3.1gをこの溶融した生成物に分散した。この組成物の樹脂/ポリマー比は62/38であり、シラン対樹脂のシラノールのモル比は1.0であった。この物質をメタルカートリッジ中に回収し、先の様にして試験した。

#### 【0057】

試験時間	力
10秒	30LB/13.6kg
1時間	60LB/27.2kg
24時間	134LB/61.3kg

【0058】本発明の上記PSAの全ては25℃で非崩壊性の固体であり、ホットメルトガンから150℃で容

易に押し出しできた。これらの全ての組成物は、周囲の湿気を含んだ空気に曝すことにより硬化して非粘着性のエラストマーになった。

#### 【0059】比較例1

樹脂2 (67.2g) を28gの流体Dに完全に混合し、この混合物を1.3kPa (10mmHg) 未満の減圧下で150℃に加熱して脱蔵した。真空を窒素ガスで破り、0.2gのTBTを溶融した生成物に分散させ、樹脂/ポリマー比60/40のPSAを得た。次いで、この物質をメタルカートリッジ中に回収し、先のようにして試験した。

#### 【0060】

試験時間	力
20分	25LB/11.4kg
1時間	29LB/13.2kg
5時間	64LB/29.1kg
24時間	84LB/38.1kg
7日	97LB/44.0kg

【0061】この非崩壊性系の接着力は許容できるものであったが、樹脂のキャッピング (capping) が、このPSAの形成における余分なステップとなっている。更に、この硬化された系は、本発明の組成物と相\*

表1

サンプル	樹脂1	樹脂2	SiOH/OMe
サンプル1	11.9g	23.1g	5.0モル/モル
サンプル2	15.2	19.8	7.5
サンプル3	16.8	18.2	9.0
サンプル4	17.7	17.3	10.0

#### 【0065】比較例3

この例は、本発明PSA組成物と、上に引用したEP-A1 0529841に開示されたものとの差異を明らかにする。33.42gのMTM中のTBT0.13gの予備混合物を、キシレン中のヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンガム (ASTM 926で測定して、可塑性=37.5ミル=0.95mm) の26.2%溶液180.1gと、72.48gの樹脂3との混合物中に分散した。この混合物を加熱し、60℃に3時間維持し、次いで1.3kPa (10mmHg) 未満の減圧下、90℃でストリップして樹脂/ポリマー比が55/45で、シラン対樹脂のシラノールのモル比が2.2のPSAを得た。次いで、この脱蔵した物質をメタルカートリッジに移し、先のようにして試験した。

#### 【0066】

試験時間	力
1時間	5LB/2.3kg
4時間	5LB/2.3kg
24時間	20LB/9.1kg
48時間	10LB/4.5kg
5日	16LB/7.3kg

【0067】PSAのポリマー成分としての高分子量ガ

\*違して周囲条件で硬化した後も幾らかの粘着性を保持していた。

#### 【0062】比較例2

上に引用したJP-A4/81487の記載に従って一連の組成物を調製した。但し、低シラノール樹脂を本発明の樹脂1で置き換えた。このシリーズで用いられたポリマーは流体Aであり、樹脂のSiOH対用いたケイ素上の加水分解性基のモル比を表1に示す。ジブチル錫ジメトキサイドを、固体含量を基準として0.1%の量、各配合物に加えた。錫触媒を加えると、溶液から白いゲル粒子が直ちに沈殿し始め、これらは再分散することができなかった。

【0063】前記日本特許公開に開示されたキャップした樹脂を本発明のキャップしていない樹脂で直接置き換えることはできないことを、この例は示している。更に、キャップした樹脂 (樹脂2) を用い、樹脂対ポリマーの比を60/40とすると、得られたストリップされた生成物は、硬化したときPSAとして残り、これは硬化して非粘着性エラストマーとなる本発明の組成物と対照的である。

#### 【0064】

ムを用いる組成物は、本発明組成物について得られるような高い接着力値を与えないこと、特に、短い接触時間ではそうであることを、この例は示している。

【0068】表2に示すPSAで積層した箱構造体を、その最高接合強度に硬化した後 (別の実験で測定した、周囲条件での2~4週間) 150℃の炉中に置いた。これらサンプルのそれぞれを30分後に炉から取り出し、直ちに上述の方法に従って押し出し力について試験した。その結果を表2に示す。

#### 【0069】

表2

接着剤	接着力 (150℃)
実施例4	90LB/40.9kg
実施例5	56LB/25.4kg
実施例7	0 (測定不可能)
比較例1	9LB/4.1kg

【0070】本発明組成物の樹脂成分のMnが3000より大きいとき (実施例4及び5)、高温での接着力、ここでの「熱ホールド」は、樹脂のMnがこの値よりも低い配合物 (実施例7) に較べて大いに増大することが、表2から見て取ることができる。更に、この熱ホールド値は、比較例1のように、樹脂が非反応性成分でキ

ャップされているときも、大いに小さくなる。

【0071】本発明のシラン成分の安定化効果を明らかにするために、以下の実験を行った。流体G (22.5 g) を38.1 gの樹脂1と完全に混合した。この溶液のアリコート5 gに、充分な量のTEOSを加えてシラン/SiOHモル比を表3に示すようなものとした。1滴のTBTを各溶液に加え、その後室温で一晩混合した。得られた溶液を室温で貯蔵し、粘度変化及び最終のゲル化を監視した。その結果を表3に示す。

【0072】

\*のシラン(MTO)の有効性を明らかにするために、上記実験を繰り返した。その結果を表4に示す。

【0074】

表3

サンプル	TEOS/SiOH	
	モル比	ゲル化の日数
A	0.0	<6
B	0.01	17~24
C	0.02	24~48
D	0.05	24~48
E	0.1	>48

【0073】本発明系に安定性を与えるについて、種々\*

表4

サンプル	MTO/SiOH	
	モル比	ゲル化の日数
F	0.0	<6
G	0.01	3~10
H	0.02	3~10
I	0.05	3~10
J	0.1	10~34
K	0.2	10~34
L	0.3	>34 (透明、1相、流体)
M	0.4	>34 (透明、1相、流体)

【0075】樹脂/流体ブレンドの安定性に対する流体の分子量の影響を明らかにするために他の同様なシリーズの実験を行った。

【0076】アルコキシ官能性流体は硬化はするけれど※

※も、これら組成物の安定性は、幾らかの、本発明のシランの添加がなければ不充分であることを、上記例は証明している。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成6年6月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題及び発明の効果】高水準の即時粘着性及び生強度を持つ一方、本質的に溶媒のない本発明のPSA組成物は、これらの要求に応ずる。更に、これらの系は周囲条件下に非崩壊性固体であるが、加熱すると流動性の液体となって、ホットメルト有

機接着剤を施すのに現在用いられている方法で、基体に塗ることができる。更に、我々のPSAは一液系として長期間貯蔵でき、水蒸気に曝されると本質的に非粘着性のエラストマーとなり、その対応する生強度値よりも強い強度を提供する。硬化後にPSAとして残る組成物と相違して、本発明の硬化された組成物は、硬化後に手でさわる事が出来、過剰の材料が所定の接着領域をオーバーフローしたとき、ゴミの付き方が少なく、汚れが少ない。その様な汚染は、美的外観からもエレクトロニクスの用途における性能からも望ましくない。本発明の好ましいホットメルトPSAは、更に、高い温度で驚くほど高い接着性を示す。

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年7月1日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】高水準の即時粘着性及び生強度を持つ一方、本質的に溶媒のない本発明のPSA組成物は、これらの要求に応ずる。更に、これらの系は周囲条件下に非崩壊性固体であるが、加熱すると流動性の液体となって、ホットメルト有機接着剤を施すのに現在用いられている方法で、基体に塗ることができ。更に、我々のPSAは一液系として長期間貯蔵でき、水蒸気に曝されると本質的に非粘着性のエラストマーとなり、その対応する生強度値よりも強い強度を提供する。硬化後にPSAとして残る組成物と相違して、本発明の硬化された組成物は、硬化後に手でさわる事が出来、過剰の材料が所定の接着領域をオーバーフローしたとき、ゴミの付き方が少なく、汚れが少ない。その様な汚染は、美的外観からもエレクトロニクスの用途における性能からも望ましくない。本発明の好ましいホットメルトPSAは、更に、高い温度で驚くほど高い接着性を示す。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

## \* 【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】従って、本発明は、次の(i)～(iv)を含む湿分硬化性ホットメルトシリコーン感圧接着剤組成物を提供する：

(i)  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位及び  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位を含み、ここに前記  $R_3SiO_{1/2}$  シロキサン単位対  $SiO_{4/2}$  シロキサン単位のモル比が、0.5/1～1.2/1の値を取り、Rは炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基から選ばれる、固体ヒドロキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂であって、前記ヒドロキシル含量が1.2～6wt%であるもの；

(ii) その各末端基が少なくとも2つのケイ素に結合した炭素原子数1～4のアルコキシ基を含むジオルガノポリシロキサンポリマーであって、25℃の粘度が20～100,000mPa・s(センチポイズ)であるもの、(前記樹脂対前記ポリマーの重量比は40：60～80：20である)

(iii) 式  $R'_4-ySiX_y$  (ここに、R'は炭素原子数1～6の炭化水素基及び置換炭化水素基から選ばれ、Xは加水分解性基であり、yは2～4であり、前記シランの量は前記組成物を安定にするに充分なものである)で示されるシラン；

(vi) 前記組成物の硬化を促進するに充分な触媒、但し前記組成物は本質的に無溶媒であり、室温で非崩壊性の固体である。

\*

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム パトリック ブラッディ  
アメリカ合衆国、ミシガン、サンフォード、ウエスト カーティス ロード 595

(72)発明者 ランデル ジェーン シュミット  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、フォスター ロード 5005

(72)発明者 ウィリアム ジョセフ ショーンハー  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、ウィンチェスター コート 5505

(72)発明者 マイケル レイモンド ストロング  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、リンウッド ドライブ 615

(72)発明者 バーナード バンワート  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、オールド パイン トレイル 2159

(72)発明者 ゲイリー アレン ビンセント  
アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、バロック クリーク ロード 3121